

化工技术

气体水合物生成特性实验研究

孙志高 樊栓狮¹

(中山大学工学院, 广州 510275 广州能源研究所¹, 广州 510070)

摘 要 实验研究了添加剂对甲烷气体水合物形成过程的影响。发现微量的表面活性剂降低了甲烷气体水合物在静止反应器中形成的诱导时间, 并使水合物快速形成和生长, 提高了水合物形成过程中的填充密度。阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠)对水合物生长的促进作用比非离子表面活性剂(烷基多糖苷)强。液态环戊烷降低了水合物形成的诱导时间, 但环戊烷不能提高水合物的填充密度。

关键词 气体水合物 甲烷 表面活性剂 生成

中图法分类号 TQ 026 TE646 **文献标识码** B

气体水合物是在一定的压力和温度条件下气体(如甲烷)与水作用形成的一种笼形晶体化合物。甲烷水合物广泛存在于海洋和永久冻土带, 是未来潜在的清洁能源——天然气的来源^[1]。单位体积的水合物可包含标准状态下 180 体积 (180 V/V) 的天然气体, 是潜在的天然气安全储运方法^[2]。通常情况下由于天然气在水中的低溶解度, 实验室中水合物的形成常常需要采用搅拌、雾化等方法^[2-4], 妨碍了气体水合物应用技术的发展和推广。气体水合物生长促进技术是水合物在海洋天然气开采和运输中应用的基础, 近年来化学添加剂(如四氢呋喃、乙烯基吡咯烷酮)对气体水合物形成促进技术引起关注^[3-5]。本文实验研究了在表面活性剂和环戊烷作用静态系统中甲烷气体水合物生成诱导时间、生长速度和水合物气体填充率的特性。

1 实验部分

实验装置主要包括反应器、恒温水浴、压力调

节器、数据测量和采集系统等。高压反应器的有效容积约为 1 000 cm³, 最高工作压力 20 MPa, 恒温水浴的控温范围为 (-15 ~ 95) °C, 控温精度为 ±0.01 °C。质量流量计的流量范围为 (0 ~ 1) L/min, 测量精度为 ±2%。反应釜中的压力由 0.25 级精密压力表测定, 量程为 10 MPa。实验温度由安装在反应釜内的 Pt100 铂电阻温度器测量, 其中一个铂电阻在反应釜的下端, 测量液相(或水合物相)温度, 另一铂电阻在反应釜的上端, 测量气相温度。

气体水合物实验在定压条件下进行。首先用真空泵对已清洗干净的反应釜抽真空, 然后将 300 g 左右的水或水溶液通过进液阀加入到反应釜中。打开进气阀门, 向反应釜中充甲烷, 使反应釜内压力达到 1.0 MPa 左右, 低于实验温度时水合物的形成压力。启动循环水进行冷却, 使反应釜温度达到设定的实验温度。当反应釜温度稳定后, 打开进气阀, 将气瓶中气体引入到反应釜中。调节压力调节器使反应釜中压力达到实验压力, 并在实验过程中保持恒定, 同时进行数据采集。实验所用工质见表 1。表面活性剂用精度为 0.1 mg 的电子天平称重。实验中使用的蒸馏水和环戊烷用精度为 0.01 g 的电子天平称重。

2006 年 7 月 17 日收到

广东省自然科学基金项目

(5300535)资助

第一作者简介: 孙志高 (1967—), 男, 博士, 副教授。研究方向:

气体水合物和能源利用技术。E-mail: szg_yaz@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 实验试剂	
名称	纯度 /%
甲烷	99.99
环戊烷	98.4
十二烷基硫酸钠	> 98
烷基多糖苷	98
水	蒸馏水

2 结果与讨论

2.1 添加剂对气体水合物形成诱导时间的影响

首先在静止的系统中测量添加剂对甲烷水合物形成诱导时间的影响, 实验条件为 4.34 MPa、274.05 K。在纯水系统中 32 h 内无水合物形成; 在 300×10^{-6} SDS 水溶液系统中 (1~2) h 形成水合物; 在 500×10^{-6} APG 水溶液系统中 (1~1.5) h 水合物开始形成; 而在 300×10^{-6} SDS 和 1% 环戊烷系统中水合物形成的诱导时间在 30 min 以内。说明表面活性剂和环戊烷均可促进水合物的形成, 减少水合物形成的诱导时间。

2.2 添加剂对水合物生长速度的影响

图 1 为 5.76 MPa、277.55 K 条件下甲烷水合物在纯水体系 (搅拌速度约为 400 r/min) 和在 300×10^{-6} SDS 水溶液 (静止系统) 中的形成过程。在搅拌的纯水系统中约 (5~10) min 水合物开始形成, 但水合物形成速度慢, 且在短时间即达到极限填充密度, 因此水合物的耗气量低于 35 V/V; 而在静止的含表面活性剂系统中水合物生长速度快, 且需较长时间才达到极限填充密度, 因此形成的水合物耗气量达 153 V/V。说明表面活性剂提高了水合物的形成速度, 减少形成的水合物带水量。

图 2 为 274.05 K、4.34 MPa 条件下, 甲烷水合物在静止的 300×10^{-6} SDS、 500×10^{-6} APG 和 300×10^{-6} SDS+1% CP 水溶液中的形成过程。在 SDS+CP 系统中水合物形成速度最大, 但水合物形成的耗气量比 SDS 体系小, 表明环戊烷

可加速水合物的形成, 但不能提高水合物的填充密度; APG 体系水合物形成时间 (即达到极限填充密度所需时间) 最短, 水合物形成的耗气量也最小, 说明 APG 对水合物形成的促进作用比 SDS 弱。

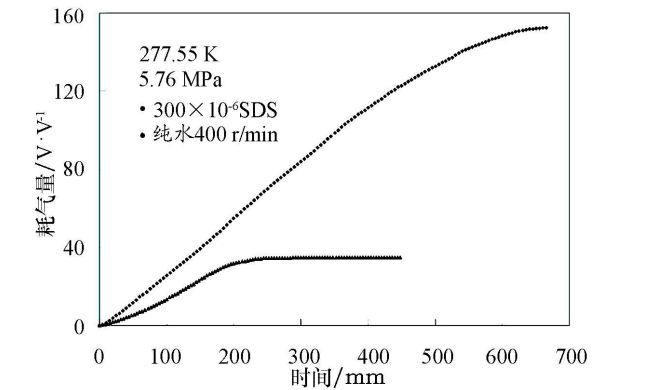


图 1 表面活性剂促进水合物形成

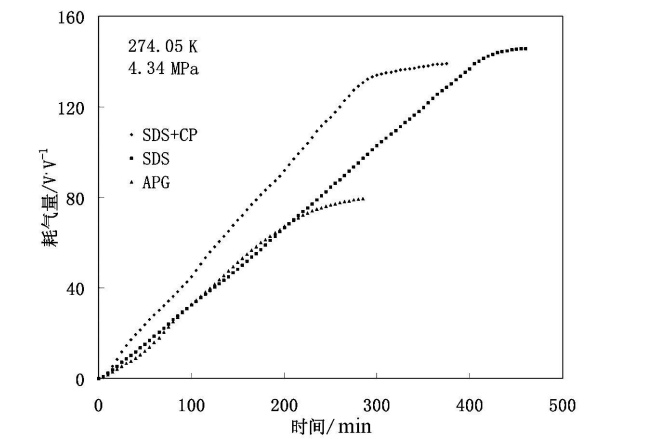


图 2 甲烷水合物形成过程

2.3 气体水合物的填充密度

在 (3.8~5.8) MPa 范围内测量了含添加剂体系甲烷水合物的填充密度, 实验结果见图 3。表面活性剂 APG 对水合物形成的促进作用没有 SDS 强。274.05 K、4.34 MPa 时, SDS 实验体系中甲烷水合物的耗气量为 146 V/V, 而在 APG 实验体系中的耗气量仅为 80 V/V。含 SDS 和 SDS+CP 体系水合物的填充密度相近, 也就是说环戊烷不能提高水合物形成过程中的耗气量。温度越低、压力越高水合物的填充密度越大。

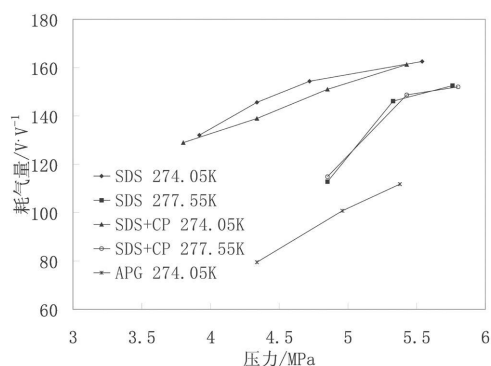


图3 气体水合物的填充密度

3 结论

采用添加促进剂的方法使水合物在静止的系统中快速生长,减少了水合物形成时通常采用的搅拌装置,提高了水合物利用技术的可行性和经济性。十二烷基硫酸钠、烷基多糖苷和环戊烷均使水

合物形成的诱导时间缩短,提高了水合物生长速度。表面活性剂提高了水合物的气体填充密度,十二烷基硫酸钠对水合物形成的促进作用比烷基多糖苷强。环戊烷不能提高水合物的气体填充密度。

参考文献

- 1 Shan E D. Clathrate hydrates of natural gases. New York: Marcel Dekker, 1998
- 2 Khokhar A A. Storage properties of nature gas hydrates. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, 1998
- 3 Iwasaki S, Kimura T, Yoshikawa K, *et al*. The pre-investigation of natural gas transportation and storage system as gas hydrate for development of marginal natural gas fields. 4th International Conference on Gas Hydrates, 2002. 978—981
- 4 Takaoki T, Iwasaki T, Katoh Y, *et al*. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas. 4th International Conference on Gas Hydrates, 2002. 982—996
- 5 孙志高, 郭开华, 樊栓狮. 天然气水合物形成促进技术实验研究. 天然气工业, 2004. 24(12): 41—43

Experimental Study of Gas Hydrate Formation

SUN Zhigao, FAN Shuanshi[†]

(Engineering School, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275; Guangzhou Institute of Energy Conversion[†], Guangzhou 510070)

[Abstract] The effect of additives on methane gas hydrate formation was tested. The induction time of methane hydrate formation was reduced, gas hydrate could grow rapidly, and the methane consumption was improved during hydrate formation in a quiescent cell with micella surfactants. The effect of an anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) on gas hydrate formation is more pronounced compared to a nonionic surfactant (dodecyl polysaccharide glycoside). Cyclopentane reduced the induction time of hydrate formation, but could not improve the methane consumption during gas hydrate formation in a quiescent cell.

[Key words] gas hydrate methane surfactant formation